

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$)

В.М. Рыжковский, В.И. Митюк

Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ

г. Минск, 220072, Беларусь, ryzhkov@ifftp.bas-net.by

Магнитные материалы с тетрагональной кристаллической структурой типа Cu_2Sb (пространственная группа $P4/nmm$, $C 38$), к которым относятся и пниктиды марганца – соединения Mn_2Sb и Mn_2As , а также твердые растворы на их основе, обладают разнообразными магнитными свойствами, что вызывает к ним повышенный интерес у исследователей [1].

Тетрагональная кристаллическая структура типа Cu_2Sb имеет своеобразный слойный характер с двумя структурно-неэквивалентными положениями атомов металла – катионов I и II, различающимися конфигурацией анионного окружения. Атомы металла I и II в соединениях этого структурного типа находятся в различных электронных состояниях и, в большинстве случаев являясь магнитоактивными, образуют две взаимосвязанные магнитные подрешетки. В частности, двухподрешеточный ферримагнетик Mn_2Sb со структурой типа Cu_2Sb обладает двумя структурно-неэквивалентными позициями магнитоактивных атомов марганца $Mn I$ и $Mn II$ с различными по величине и противоположно направленными магнитными моментами (рис.1).

Твердые растворы в системе $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0 < x \leq 1.0$) имеют непосредственную генетическую связь как в кристаллоструктурном, так и в магнитном отношении с базовым соединением Mn_2Sb . Определяющую роль в формировании магнитных состояний здесь играют изоструктурные замещения марганца немагнитным цинком с преимущественным заполнением подрешетки $Mn II$. Диамагнитное разбавление подрешетки $Mn II$ приводит к появлению новых интересных магнитных особенностей в системе $Mn_{2-x}Zn_xSb$. Магнитная фазовая диаграмма системы исследована в работе [2], однако до конца не ясно, что представляет собой магнитное упорядочение в концентрационной области с $x \geq 0.5$ в диапазоне температур 350-550 К, где наблюдается значительная остаточная удельная намагниченность ($\sigma \approx 5-10$ Гс см³ г⁻¹). Целью настоящей работы является выяснение природы и характера магнитного состояния сплавов системы $Mn_2(Zn)Sb$ в указанной концентрационной и области.

Образцы системы получены методом

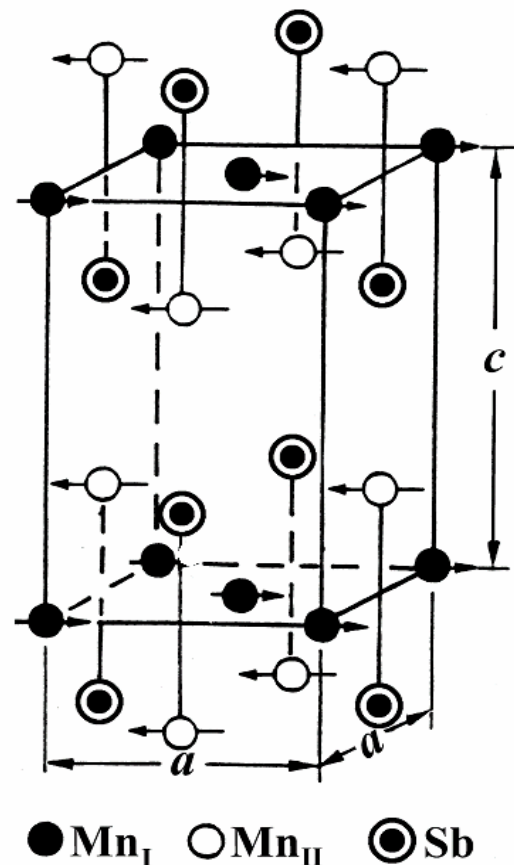


Рис.1. Кристаллическая и магнитная структуры ферримагнетика Mn_2Sb

прямого сплавления взятых в необходимых рассчитанных количествах и тщательно перемешанных порошков марганца, цинка, сурьмы. Порошки загружались в тигли, которые в свою очередь помещались в кварцевые ампулы, откачанные до остаточного давления 10-3 мм. рт. ст. Применение тиглей вызвано необходимостью предотвратить взаимодействие исходных компонентов, главным образом марганца, с кварцевой ампулой. Синтез проводился в течение четырех суток посредством ступенчатого повышения температуры до 980°C с последующим охлаждением ампулы до комнатной температуры на воздухе.

Для проведения магнитных измерений использована установка, в основу которой положен метод измерения пондеромоторной силы. Метод дает возможность исследовать температурные зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости при малых количествах образца. Это позволяет достаточно быстро достичь температурного равновесия по всему объему образца. Очевидно, что отсутствие градиента температур на образце в момент измерения удельной намагниченности или восприимчивости обеспечивает наиболее точное определение их величин. Измерения проводились в диапазоне температур 80К-600К. Для измерения электросопротивления образцов использовались методы четырехточечного и двухточечного зондов. В первом случае применялись «игольчатые» прижимные контакты. Образцы имели форму таблеток диаметром 12 мм и высотой 2-3 мм. Прижимное усилие контактов к образцу обеспечивалось через проволоки-зонды диаметром 0,5 мм из нержавеющей стали. Контакты четырехточечного зонда расположены по одной линии на одинаковом расстоянии друг от друга (1,5 мм). Устройства, обеспечивающие прижим заостренных торцов проволок зонда к таблетке, вынесены за термостат. Это позволило обеспечить постоянное усилие прижима контактов зонда к поверхности образца при проведении исследования в широком диапазоне температур.

Анализ экспериментальных данных магнитометрии и резистометрии интересующих нас образцов $Mn_2(Zn)Sb$ дает основание сделать следующие выводы.

На рис. 2 представлен ход температурной зависимости удельной намагниченности некоторых сплавов системы с $x > 0.5$ в широком температурном интервале.

Как известно из результатов нейтронографии [3], цинк замещает марганец в решетке Mn_2Sb в структурном положении II, а магнитный момент Mn II по величине приблизительно в два раза больше магнитного момента Mn I. Так как атомные магнитные моменты в подрешетках Mn I и Mn II ориентированы антипараллельно друг к другу, то вблизи концентрационной области с $x \approx 0.5$ результирующий магнитный момент должен быть равен нулю. Однако вследствие локальных неоднородностей в распределении атомов по подрешеткам и структурных вакансий такой идеальный вариант не реализуется – небольшой результирующий магнитный момент остается [1]. Тем не менее, ведущей в

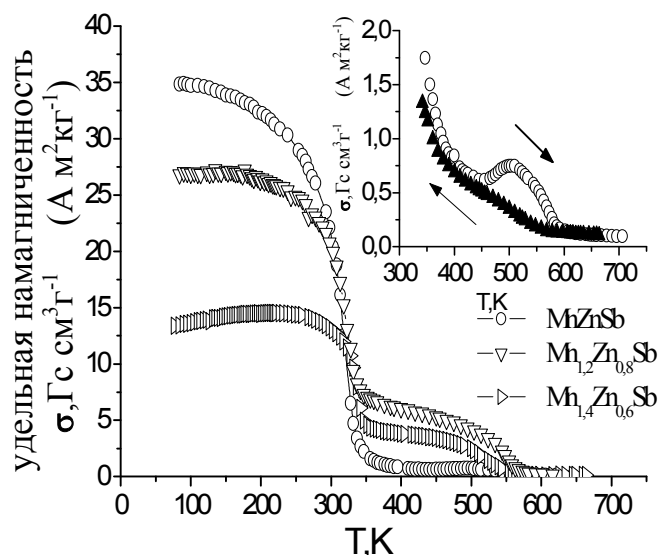


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности система твердых растворов $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$). Вставка – нагрев и охлаждение для эквиатомного состава $MnZnSb$

формировании результирующего магнитного момента сплавов $Mn_{2-x}Zn_xSb$ при $x > 0.5$ является подрешетка Mn I, роль которой непрерывно возрастает с увеличением концентрации цинка. В объеме образца реализуется магнитное двухфазное состояние, соответствующее двум изоструктурным областям: 1) с ферромагнитной структурой Mn I (Mn II замещен Zn); 2) с ферримагнитной структурой типа Mn_2Sb , определяемой атомами Mn I и не замещенными цинком атомами Mn II. Результирующее обменное взаимодействие в первой фазе существенно слабее за счет увеличения расстояний между магнитоактивными атомами и меньших значений их магнитных моментов. Поэтому разрушение магнитного порядка в этой фазе происходит при более низких температурах (320-340 К). Магнитное разупорядочение второй фазы с более сильными обменными связями, характерными для ферримагнитной структуры Mn_2Sb , происходит вблизи 550 К (для соединения Mn_2Sb $T_K=550$ К).

Таким образом, из представленной модели, основанной на экспериментальных данных, следует, что сплавы $Mn_{2-x}Zn_xSb$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) при структурной однофазности характеризуются магнитной двухфазностью с двумя точками Кюри – $T_{K1} \approx 320$ К $T_{K2} \approx 550$ К. Естественно, увеличение концентрации немагнитного цинка в сплавах $Mn_2(Zn)Sb$ должно приводить к количественному уменьшению ферримагнитной фазы, что и наблюдается в эксперименте. В частности, в эквиатомном составе $MnZnSb$, где нет достаточных условий для существования макрообластей ферримагнитной фазы, образуются ферримагнитные кластеры Mn I - Mn II в основной ферромагнитной матрице Mn I [4] (рис. 2, вставка).

Данные резистометрии подтверждают вывод о магнитной двухфазности исследованных образцов. На рис. 3 приведена зависимость электросопротивления от температуры для состава $Mn_{1.4}Zn_{0.6}Sb$. В интервале температур (100К–600К) зависимость электросопротивления от температуры имеет металлический характер с двумя точками излома (T_1 и T_2), коррелирующими с температурами разрушения магнитного порядка.

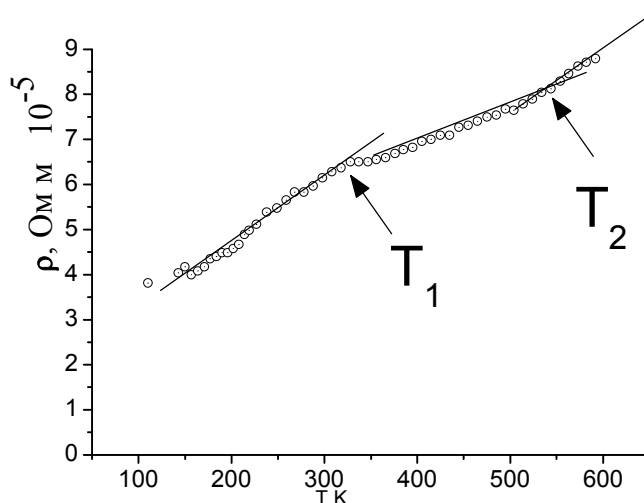


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления $Mn_{1.4}Zn_{0.6}Sb$

Отметим, что рентгенографические измерения показывают структурную однофазность сплавов $Mn_2(Zn)Sb$ в исследованных температурных интервалах.

Литература:

- [1] В.М. Рыжковский. Пниктиды марганца Mn_2Sb и Mn_2As и сплавы на их основе: кристаллоструктурные и магнитные свойства // В кн.: «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, изд. «Бел. Наука», 2003, с. 43-69
- [2] В.П. Дымонт, Г.И. Маковецкий, В.М.Рыжковский. ФТТ, 36,10, 2916-2925 (1994).
- [3] V.P. Dymont, G.I. Makovetskii, V.M. Ryzhkovskii. Phys. Stat. Sol. (a). 107. 89-91. (1988).
- [4] V.M. Ryzhkovskii, V.I. Mitiuk «Physics of electronic materials», Kaluga, «KSPU Press», P. 61-62 (2005).